

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **01-290766**

(43)Date of publication of application : **22.11.1989**

(51)Int.Cl.

**C23C 14/34**

**B22F 9/04**

**B22F 9/30**

**C22C 1/04**

(21)Application number : **63-119079**

(71)Applicant : **NIPPON MINING CO LTD**

(22)Date of filing : **18.05.1988**

(72)Inventor : **SAWADA SUSUMU  
WADA HIRONORI  
ASHIDA KOJI**

### (54) **TI-CONTAINING HIGH-PURITY TA TARGET AND ITS PRODUCTION**

(57)Abstract:

PURPOSE: To develop the title Ti-contg. high-purity Ta sintered target for sputtering capable of forming a high-quality Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> film by crushing the high-purity hydrides of Ta and Ti, mixing both materials in a specified ratio, dehydrogenating the mixture, sintering, and then homogenizing the product by heating.

CONSTITUTION: The Ta target is used when a high permittivity Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> film is formed by sputtering as an insulating film between the electrode wiring layers in a semiconductor device. At the time of producing the target, the 5-6N high-purity Ta and Ti produced by the electron-beam melting method are heated in a hydrogen atmosphere, and hydrogenated to TaH<sub>2</sub> and TiH<sub>2</sub>. The hydrides are crushed, and mixed so that the Ti concn. is controlled to 0.1-2atom%. The mixture is heated in a vacuum to dehydrogenate the TaH<sub>2</sub> and TiH<sub>2</sub>, pressed, formed, hot-worked at high temp. and pressure, sintered, further heated at 1600-2000°C, and homogenized by mutual diffusion. By this method, a Ti-contg. high-purity Ta sintered target for sputtering capable of forming a Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> film with an extremely less leakage current is produced.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-290766

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)11月22日

C 23 C 14/34  
B 22 F 9/04  
9/30  
C 22 C 1/04

8520-4K  
C-7511-4K  
Z-7511-4K  
E-7619-4K

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 Ti含有高純度Taターゲット及びその製造方法

⑮ 特 願 昭63-119079

⑯ 出 願 昭63(1988)5月18日

⑰ 発 明 者 沢 田 進 茨城県北茨城市華川町白場187番地4 日本鉱業株式会社  
磯原工場内  
⑰ 発 明 者 和 田 裕 典 茨城県北茨城市華川町白場187番地4 日本鉱業株式会社  
磯原工場内  
⑰ 発 明 者 芦 田 浩 司 茨城県北茨城市華川町白場187番地4 日本鉱業株式会社  
磯原工場内  
⑰ 出 願 人 日本鉱業株式会社 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号  
⑰ 代 理 人 弁理士 倉内 基弘 外1名

明 細 書

ト製造方法。

1. 発明の名称 Ti含有高純度Taターゲット  
及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1) 5N~6Nの高純度Taに0.1~2at%濃度のTiを含有せしめたTi含有高純度Ta焼結品ターゲット。

2) 電子ビーム溶解法によって得られた高純度のTa及びTiをそれぞれ水素化しそして粉碎して、TaH<sub>2</sub>粉末及びTiH<sub>2</sub>粉末とした後、これら粉末を0.1~2at%濃度のTiとなるように配合及び混合し、その後脱水素処理し、次いで焼結して高密度化しそして加熱処理により均質化することを特徴とするTi含有高純度Ta焼結品ターゲット製造方法。

3) 焼結がホットプレス或いはコールドプレスと続いてのHIPにより実施される特許請求の範囲第2項記載のTi含有高純度Ta焼結品ターゲッ

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、Ti含有高純度Ta焼結品ターゲット及びその製造方法に関するものであり、特にリーク電流密度の低い良質のTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の形成を可能とする、高純度で且つ均質な上記ターゲット及びそれを製造するに非常に有用な製造方法に関する。本発明は、SiO<sub>2</sub>膜やSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜に比べて誘電率が大きく、プレーナセルでも充分に容量がとれるTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜を4M以上のDRAMに採用することを可能ならしめる。

## 発明の背景

従来、半導体デバイスにおける電極配線層間の絶縁膜としてはシリコン酸化膜(SiO<sub>2</sub>膜)が用いられてきたが、LSIの高集積化に伴う絶縁膜の薄膜化のためにシリコン酸化膜ではもはや性能不足となり、もっと誘電率の高いタンタル酸化膜(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)を用いる試みが進んでいる。更に、4

M D R A M ( Dynamic Random Access Memory )  
 のような大容量 D R A M の開発が進んでいる。多くの L S I メーカーは、 $\text{SiO}_2$  膜や  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜を誘電体とするプレーナセルでは十分な容量がとれないために、トレンチキャパシタを採用しているが、最近では技術的困難さを伴うトレンチ技術を回避するためにキャパシタ用誘電体として高誘電率のタンタル酸化膜を用いるプレーナセルに大きな関心が払われている。タンタル酸化膜は 25~30 の高い誘電率を有し、プレーナセルでも十分に容量がとれ、実用化を可能ならしめる。

このようにタンタル酸化膜は今後の半導体デバイス分野で重要な役割を担うことは必至である。タンタル酸化膜を形成する有用な方法は、有機反応ガスを用いての C V D 法と、タンタル製ターゲット ( T a ターゲットと云う ) をアルゴン-酸素混合ガス中でスパッタするスパッタリング法である。総合的観点からは、スパッタリング法が有利とされている。

#### 従来技術

F e、N i、C r 等の重金属、N a、K 等のアルカリ金属、U 等の放射性金属を極微量にまで低減したものである。

#### 発明が解決しようとする課題

上記高純度 T a ターゲットを使用して形成された  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  膜は、多くの成果を挙げたというものの、斯界ではより高品質の半導体デバイス製造に向け、リーク電流の更に一層の低減化が望まれている。

ところで、反応ガスとしてタンタルペンタエトキシド ( $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ ) を用いる C V D 法と関連して、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  膜の酸素欠損がリーク電流の原因となりそして酸素の不足した部分に 4 価のチタンをはめこむことにより実質  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  と同等とし、リーク電流を低減しうることが報告されている。チタン含有ガスとしては、チタンテトラプロポキシド ( $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) が用いられた ( Semiconductor World 1987.3 pp45-50 )。しかしながら、これと関連しての、ターゲットを用いてのスパッタリング法での  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  膜の性状及び挙動はいまだ一切

$\text{Ta}_2\text{O}_5$  膜は、膜中に多くのトラップ中心を含むためリーク電流が流れやすい。リーク電流の原因の主たるものは不純物であると考えられ、そのため本件出願人等は、高純度 T a ターゲットの開発を進め、5 N ~ 6 N ( 99.999% ~ 99.9999% 純度 ) の T a ターゲットの開発に成功し、多くの成果を納めた。

この高純度 T a ターゲットは、原料 T a をフッ化水素酸或いはそれを含む混酸に溶解して含タンタル水溶液を生成し、含タンタル水溶液にカリウムイオンを含む水溶液を添加してフッ化タンタルカリウム結晶を析出させ、回収したフッ化タンタルカリウム結晶を還元して金属タンタル粉末を生成させ、洗浄により回収した金属タンタル粉末を加圧成型及び焼結し、続いて電子ビーム溶解することにより金属タンタルインゴットを形成し、そして金属タンタルインゴットからターゲットを加工するという、化学的精製と物理的精製とを組み合わせた一連の工程を経由して得られるものであり、N b、M o、W、Z r 等の高融点金属、

不明である。

従って、こうした状況を踏まえて、本発明の目的は、C V D 法とは別に、スパッタリング法において、特に大容量 L S I キャパシタ用絶縁材料として、リーク電流をこれまでより更に一層低減化した  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  膜の生成を可能ならしめる T a ターゲットを開発することである。

スパッタリングで安定的に高品質の膜を成膜することを可能ならしめるには、ターゲットとしては、

- ① 高純度、
- ② 均質性、及び
- ③ 高密度

という要件が絶対的に重要である。

本発明は、こうした要件を満足しつつ上記ターゲットを製造するに最適の製造方法確立することを目的とする。

#### 発明の概要

本発明者等は、上記目的に向け研究を重ねた結果、スパッタリング法による  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  膜においても

やはり酸素欠損がリーク電流の原因となりそしてそこにチタンをはめこむことによりリーク電流を低減しうることを究明するに至った。しかしながら、上記要件を満たしつつTi含有Taターゲットを得ることは思う程に容易ではない。ターゲットの製造には、粉末冶金法と溶解法とが知られているが、粉末冶金法では組成の均一性、密度要求を満足することが難しく、他方溶解法ではTaの融点である3020℃でのTaとTiの蒸気圧がそれぞれ $10^{-2}$  torr及び $10^{-3}$  torr以上であり、4桁以上の違いがあるためTiが選択的に蒸発除去されてしまい目標組成のものを得ることが困難である。

こうした事情のため、LSIのキャパシタとして使用しうる特性を備えたTi含有Taターゲットを製造することは極めて困難な状況にある。

こうした中で、本発明者等は、電子ビーム溶解法と粉末冶金法とを組み合わせた方法により、即ち電子ビーム溶解法によって得られた高純度Ta及びTiをそれぞれ水素化しそしてそれらの粉砕

したものを混合し、その後脱水素処理し、次いで焼結して均一化の為に加熱処理することにより高密度及び高純度で且つ均一なTi含有Taターゲットを得ることが出来るとの知見を得た。更にはTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜における酸素欠損を補償するにはターゲット中にTiを0.1～2 at% 濃度含有させるとよいことも判明した。

こうした知見に基づいて、本発明は、

1) 5N～6Nの高純度Taに0.1～2 at% 濃度のTiを含有せしめたTi含有高純度Ta焼結品ターゲット、及び

2) 電子ビーム溶解法によって得られた高純度のTa及びTiをそれぞれ水素化しそして粉砕して、TaH<sub>3</sub>粉末及びTiH<sub>3</sub>粉末とした後、両粉末を0.1～2 at% 濃度のTiとなるように配合及び混合し、その後脱水素処理し、次いで焼結して高密度化しそして均質化の為に加熱処理することの特徴とするTi含有高純度Ta焼結品ターゲット製造方法

を提供する。好ましくは、焼結はホットプレス或

いはコールドプレス続いてのHIPにより実施される。

#### 発明の具体的説明

本発明のターゲットは、5N～6Nの、極めて高純度のTaに0.1～2 at% 濃度のTiを含有せしめた、高密度の且つ均質な焼結品であることを特徴とする。Taターゲット中のTi濃度は0.1～2 at%、好ましくは0.5～1.0 at%とされる。このようなターゲットをスパッタリングすると、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜内でのTi含有量が0.01～0.2 at%となり、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜内の酸素欠損濃度に見合うものとなる。これより低いと、酸素欠損を補償する効果がなくなり、他方これより多いとTi原子そのものが不純物として作用してかえってリーク電流の原因となる。

ターゲットは、5N～6Nの、極めて高純度であることを必要とする。これはリーク電流を低減する為にそして半導体デバイスの性能の信頼性を向上する為にも必要である。例えば、Na、K、Li等のアルカリ金属は、ゲート絶縁膜中を容易

に移動し、界面特性を劣化させる。U、Th等の放射性金属はそれらからの放射線により半導体デバイスの動作信頼性に致命的の影響を与える。これはソフトエラーと呼ばれて、コンピュータ業界で重大視されている。Fe、Ni、Cr等の重金属は、界面準位を発生させたり、接合リークの原因となって悪影響を与える。更に、Nb、Mo、W、Zr、Hf等の高融点金属は、その酸化物の電気伝導度が高く、リーク電流の原因となることが最近認識されている。これら不純物の有害な影響を回避するには、5N以上の、現段階では5N～6Nの純度が必要である。

参考までに、本件出願人によって製造された6N純度のTaターゲットの不純物含有量の例を次表に示しておく。

表

不純物		濃度 (重量 ppm)
高融点 金属	Nb	< 0.2
	Mo	< 0.2
	W	0.3
アルカリ 金属	Zr	< 0.2
	Na	< 0.02
	K	< 0.02
重金属	Fe	< 0.05
	Ni	< 0.02
	Cr	< 0.02
放射性金属	U	< 0.001

次に、本ターゲットの製造方法について説明する。

(A) 先ず、Ta及びTi原料をそれぞれ電子ビーム溶解することによって得られた高純度のTa及びTiインゴットを切削し、切削片をそれぞれ水素化しそして粉砕して、TaH<sub>2</sub>粉末及びTiH<sub>2</sub>粉末

3N～4N純度の金属或いは酸化物粉末を、必要に応じて化学的に精製処理し、使用することが出来る。

#### 電子ビーム溶解

電子ビーム溶解法は、真空中で被溶解物としてのTa及びTi焼結電極に電子ビームを当てることにより溶解する方法であり、含有物質の蒸気圧の違いを利用して蒸気圧の高い不純物を選択的に蒸発除去することにより高純度のTa及びTi材料を得ることが出来る。

#### Taの水素化

電子ビーム溶解で得られたインゴットを切削した切削片を400～800℃、好ましくは500～600℃で10～15時間水素雰囲気中で加熱する。400℃より低い温度では水素化反応が進行せず、他方800℃を超えるとTa中のHの固溶度が低く、水素化物が形成されない。これら温度で十分の水素化物を得るには10～15時間の比較的長時間の処理が必要である。水素化物は非常に脆く、ミル等を用いて容易に粉砕することが

とした後、0.1～2at%濃度のTiとなるように配合して混合し、その後脱水素処理が為される。TaとTiを水素化物の形で混合し、混合後脱水素することが重要である。Ta及びTiを水素化物の形とすることにより、粉砕が非常に容易となり、後の焼結に際して焼結性の良い粒寸の粉末が入手しうる。脱水素によって表面の活性な粉末が得られ、焼結を一層促進する。更に、酸素の汚染を防止するにも効果的である。これらがいまって最終ターゲットの高密度化と均質化に寄与するのである。主工程を分説する：

#### Ta及びTi原料

高純度であるほうがもちろん良いが、電子ビーム溶解工程で不純物の除去が実現されるので、特別に高純度である必要はない。但し、電子ビーム溶解工程で除去不可能なMo、W等の高融点金属はあらかじめ除去しておく必要がある。そのためには、従来技術の項で説明したような、溶解液から結晶を採取し、それを還元するという化学的精製処理を受けた原料の使用が好ましい。市販の、

出来、かくしてTaH<sub>2</sub>粉末が得られる。

#### Tiの水素化

実施法は上記Taに準ずる。切削片を300～500℃、好ましくは350～450℃で1～5時間水素雰囲気中で加熱する。TiH<sub>2</sub>粉末が得られる。

#### 混合

別々に調製されたTaH<sub>2</sub>粉末及びTiH<sub>2</sub>粉末はここで、0.1～2at%、好ましくは0.5～1.0at%のTi濃度となるように配合されそして例えばV形混合機を用いて混合される。

#### 脱水素

600～700℃での真空加熱によって混合物の水素が除去され、Ta及びTi金属の形に再生される。これらは、焼結に適した性状のものである。

(B) この後、脱水素混合物は、コールドプレスと続いてのHIPによるか或いはホットプレスにより焼結して高密度化しそして均質化の為の加熱処理を施される。

コールドプレス処理

金型プレス又はCIPにより $1300\text{ kg/cm}^2$ 以上の圧力で実施される。圧力の上限は使用するプレス装置の能力によって決定されるが、例えば $1500\text{ kg/cm}^2$ 水準で実用上は充分である。圧力が $1300\text{ kg/cm}^2$ より小さい場合には、密度が十分に上がらない。この後、 $600\sim 800^\circ\text{C}$ の温度において $0.5\sim 3$ 時間真空中で脱ガスすることが好ましい。

HIP処理

上記成形品を適宜のカプセルに収納して、温度 $1200\sim 1500^\circ\text{C}$ 、好ましくは $1350\sim 1400^\circ\text{C}$ そして圧力 $700\text{ kg/cm}^2$ 以上、望ましくは $1500\text{ kg/cm}^2$ 以上にて熱間等圧加工する。圧力の上限は、やはり設備の最大能力までとされる。温度上限は、使用するカプセル材質の溶融が生じない限界温度とする。 $1200^\circ\text{C}$ より低いと密度不足となる。 $700\text{ kg/cm}^2$ 未満の圧力ではやはり密度不足となり、適正なターゲット性質が得られない。所定圧力に $0.5\sim 3$ 時間といった十分

用時間内(24時間以内)で合金化に必要なだけのTi原子の拡散が起こらない。高温程拡散が速くなるが、Tiの蒸発及び粒の粗大化が起こるため $2000^\circ\text{C}$ 未満で、望ましくは $1750^\circ\text{C}$ 以下で行なう。Tiの蒸発を極力防止するため、Ar加圧雰囲気中で実施することが推奨される。

この加熱処理は本発明において非常に重要である。第1～4図は、HIP状態のまま、 $1650^\circ\text{C}\times 10$ 時間加熱処理後、 $1670^\circ\text{C}\times 10$ 時間加熱処理後及び $1690^\circ\text{C}\times 3$ 時間加熱処理後のTi含有Ta合金の金属組織を示す顕微鏡写真である(黒色部がチタン)。加熱処理の有効性がよくわかる。

(C)最後に、焼結体は、機械加工及び表面研磨等の所要の工程を経て、Ti含有高純度Ta焼結品ターゲットに仕上げられる。ターゲットは一般には円板状である。これらは、汚染防止に留意しつつ従来法により実施される。

実施例

>4NのTa及びTi原料をそれぞれ電子ビー

の時間維持される。

ホットプレス処理

$1300\sim 1650^\circ\text{C}$ 、好ましくは $1500\sim 1650^\circ\text{C}$ の温度そして $200\text{ kg/cm}^2$ 以上、望ましくは $300\sim 350\text{ kg/cm}^2$ の圧力にて熱間加圧成形する。圧力の上限は使用するダイス強度による。 $200\text{ kg/cm}^2$ より低い圧力では密度不足となる。 $1300^\circ\text{C}$ より低い温度ではやはり密度不足となりやすい。 $1650^\circ\text{C}$ を超えると、Tiが溶解する可能性があり、Tiの偏在が起こる可能性がある。また、真空中で処理する為、Tiの蒸発も起こりやすくなる。

加熱処理

$1600\sim 2000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $1650\sim 1750^\circ\text{C}$ の温度にて実施する。この処理は、TiとTaの相互拡散を促進させて合金を均質化することを目的としており、Tiの拡散距離が充分得られる条件を必要とする。目安としては、Tiの拡散距離が $100\mu\text{m}$ 程度あれば、均質化には充分である。 $1600^\circ\text{C}$ より低い温度では実

ム溶解することによって得られた高純度Ta及びTiインゴットを切削し、切削片をそれぞれ水素化しそして粉碎して、TaH<sub>3</sub>粉末及びTiH<sub>3</sub>粉末を得た。 $0.8\text{ at\%}$ 濃度のTiとなるように両者を配合して混合し、その後 $650^\circ\text{C}$ で脱水素処理した。

ついで、 $1500\text{ kg/cm}^2$ におけるコールドプレス- $700^\circ\text{C}\times 1\text{ Hr}$ での脱ガス- $1400^\circ\text{C}\times 1500\text{ kg/cm}^2\times 2\text{ Hr}$ でのHIP処理により或いは $1600^\circ\text{C}\times 300\text{ kg/cm}^2\times 2\text{ Hr}$ でのホットプレスにより成形-焼結した。

これらを $5\text{ kg/cm}^2$ のAr加圧下で $1690^\circ\text{C}$ にて3Hr加熱処理した。得られた組織は先に第4図で示したものであった。

このターゲットを使用して、アルゴン及び酸素雰囲気中でスパッタリングすることにより形成された皮膜は、リーク電流の減少を示した。生成膜質も純ターゲットの場合と同等のものであった。

発明の効果

Ti含有高品質Taターゲットの開発により、有用性の大きなスパッタリング法において、リー

ク電流密度の低い良質な $Ta_2O_5$ 膜を形成することが出来るようになり、 $SiO_2$ 膜や $Si_3N_4$ 膜に比べて誘電率が大きく、プレーナセルでも充分容量がとれる $Ta_2O_5$ 膜を4M以上のDRAMに採用することを可能ならしめた。更に、その製造方法として電子ビーム溶解法と粉末冶金法を組み合わせた方法を開発し、品質の安定した高密度で且つ均質なターゲットを製造する方法の確立に成功した。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1～4図は、HIP状態のまま、 $1650^{\circ}C \times 10$ 時間加熱処理後、 $1670^{\circ}C \times 10$ 時間加熱処理後並びに $1690^{\circ}C \times 3$ 時間加熱処理後のTi含有Ta合金の金属組織をそれぞれ示す顕微鏡写真である。

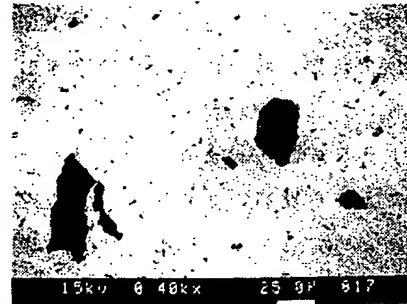
代理人の氏名 倉内基弘



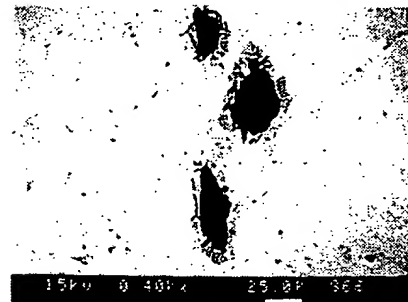
同 風間弘志



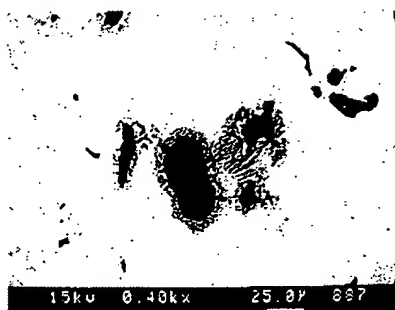
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

